

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-114106

(43)Date of publication of application : 15.05.1991

(51)Int.Cl.

H01B 1/24  
C04B 26/00  
H01M 4/96  
// D21H 13/50  
D21H 27/00

(21)Application number : 01-252892

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1989

(72)Inventor : TAJIRI HIROYUKI  
KUTOKU HIROBUMI  
INAMORI TADAYUKI

## (54) HIGH-CONDUCTIVE CARBON FIBER STRUCTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve conductivity of a carbon fiber structure by blending a specific amount of graphitized and milled fibers with a composite consisting of carbon fibers, an adhesive component and graphite powder and/or carbon black.

CONSTITUTION: When a carbon fiber structure is manufactured, a slurry containing carbon fibers, graphite powder and/or carbon black as well as an adhesive is blended with graphitized and milled fibers having the length of about 0.05 $\mu$ m to 1mm at the rate of about 3 to 10% to 100% of carbon fibers. In this case, a connecting condition of carbon fiber filaments themselves becomes closer thus to further improve conductivity and strength of the structure.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-114106

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月15日

H 01 B 1/24  
C 04 B 26/00  
H 01 M 4/96  
// D 21 H 13/50  
27/00

Z 7244-5G  
6345-4G  
B 7623-5H

7003-4L D 21 H 5/00  
7003-4L 5/18

D  
F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高導電性炭素繊維構造体

⑯ 特 願 平1-252892

⑰ 出 願 平1(1989)9月27日

⑱ 発 明 者 田 尻 博 幸 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内  
⑲ 発 明 者 久 徳 博 文 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内  
⑳ 発 明 者 稲 守 均 之 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内  
㉑ 出 願 人 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号  
㉒ 代 理 人 弁理士 三枝 英二 外2名

## 明 細 書

## 発明の詳細な説明

発明の名称 高導電性炭素繊維構造体

産業上の利用分野

特許請求の範囲

本発明は、燃料電池およびニッケルカドミウム電池の電極素材乃至電極などとして有用な高導電性炭素繊維構造体に関する。

①炭素繊維100部および粒子径0.01～2μmの黒鉛粉末および/またはカーボンブラック3～10部が接着剤成分2～10部により結合保持されている高導電性炭素繊維構造体。

なお、本明細書においては、“部”および“%”とあるのは、それぞれ“重量部”および“重量%”を意味する。

②長さ0.05mm～1mmの黒鉛化ミルドファイバー3～10部をさらに含有する請求項①に記載の高導電性炭素繊維構造体。

また、本発明における“炭素繊維”とは、狭義の“炭素繊維”のみならず、“黒鉛化炭素繊維”をも包含するものとする。

③炭素繊維100部および粒子径0.01～2μmの黒鉛粉末および/またはカーボンブラック5～20部が繊維状熱溶融性合成樹脂5～40部により結合保持されている高導電性炭素繊維構造体。

従来技術とその問題点

④長さ0.05mm～1mmの黒鉛化ミルドファイバー3～10部をさらに含有する請求項③に記載の高導電性炭素繊維構造体。

従来燃料電池およびニッケルカドミウム電池の電極素材として使用される炭素繊維シートは、黒鉛化した炭素繊維と接着剤成分(エポキシ樹脂、ウレタン樹脂など)を含むスラリーを調製し、抄紙することにより製造されている。しかしながら、このような炭素繊維シートにおいては、黒鉛化

炭素繊維自体の体積抵抗は、 $10^{-3}\Omega\text{cm}$ 程度であるにもかかわらず、接着剤の主成分である樹脂自体が絶縁体であるため、シートとしての表面抵抗は、 $10^1 \sim 10^2 \Omega$ 程度となっている。

従って、黒鉛化した炭素繊維の抄紙時に密度を高めて接着剤成分の量を出来るだけ減少させることにより、シートの導電性を向上させる試みがなされているが、この場合には、接着剤成分の量が不十分であるため、シートとしての引張り強度が低く、実用的に問題となっている。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者は、上記の如き従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、炭素繊維と接着剤成分とを使用して炭素繊維シートを製造するに際し、特定量の黒鉛粉末および／またはカーボンブラックを併用する場合には、高導電性で且つ引張り強度にも優れた炭素繊維シートが得られることを見出した。

3～10部が接着剤成分2～10部により結合保持されている高導電性炭素繊維構造体。

②長さ0.05mm～1mmの黒鉛化ミルドファイバー3～10部をさらに含有する上記項①に記載の高導電性炭素繊維構造体。

③炭素繊維100部および粒子径0.01～2μmの黒鉛粉末および／またはカーボンブラック5～20部が繊維状熱溶融性合成樹脂5～40部により結合保持されている高導電性炭素繊維構造体。

④長さ0.05mm～1mmの黒鉛化ミルドファイバー3～10部をさらに含有する上記項③に記載の高導電性炭素繊維構造体。

本願第一発明で使用する炭素繊維は、特に限定されず、石炭ピッチ系、石油ピッチ系、PAN系、フェノール樹脂系、レーヨン系などのいずれであっても良い。また、その寸法なども特に限定されるものではないが、通常繊維径5～30μm程度

また、炭素繊維、接着剤成分ならびに黒鉛粉末および／またはカーボンブラックからなる組成物を使用する場合には、シート状のみならず、円筒状、板状、棒状などの任意の形状の構造体が容易に製造できることを見出した。

さらに、炭素繊維、接着剤成分ならびに黒鉛粉末および／またはカーボンブラックからなる組成物に特定量の黒鉛化ミルドファイバーを配合する場合には、得られる炭素繊維構造体の導電率がさらに一層改善されることを見出した。

本発明者は、さらにまた、上記の接着剤成分に代えて熱溶融性合成樹脂を使用する場合にも、高導電性で且つ引張り強度にも優れた炭素繊維構造体が得られることを見出した。

即ち、本発明は、下記の高導電率炭素繊維構造体を提供するものである：

①炭素繊維100部および粒子径0.01～2μmの黒鉛粉末および／またはカーボンブラック

(より好ましくは、7～18μm程度)、繊維長さ1～20mm程度(より好ましくは、2～20mm程度)のものを使用する。

本願第一発明で使用する黒鉛粉末としては、公知の天然黒鉛および人造黒鉛のいずれもが使用できる。また、カーボンブラックとしても、特に制限はなく、例えば、炭化水素の不完全燃焼或いは熱分解により煤として形成される公知のものが使用できる。黒鉛粉末及びカーボンブラックの粒子径は、0.01～2μmとする。この粒子径は、0.01μm程度が製造可能な下限値であり、2μmを上回る場合には、抄紙時に黒鉛粉末またはカーボンブラックが分離し易くなり、均一な導電性が得られ難い。

本願第一発明で使用する接着剤成分としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、フェノール樹脂などの樹脂を使用する。炭素繊維構造体を製造するに際しては、これらの樹

脂をメタノール、エタノール、プロピルアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、トルエンなどの有機溶媒に溶解させるか或いは水に溶解若しくは分散させた液状接着剤の形態で使用する。これらの樹脂は、単独で使用するでも良く、或いは2種以上を併用しても良い。

本願第一発明による高導電性炭素繊維構造体は、例えば、次のようにして製造される。まず、炭素繊維100部ならびに黒鉛粉末および／またはカーボンブラック3～10部を液媒に溶解若しくは分散させた接着剤2～10部（固形分として）に均一に分散させてスラリーを調製した後、所定の形状に応じて、成形し、乾燥する。或いは、炭素繊維、黒鉛粉末および／またはカーボンブラックならびに接着剤成分を所定の液媒に溶解若しくは分散させて、スラリーを調製しても良い。この際、スラリーには、炭素繊維構造体の導電特性、機械的特性などを阻害しない限り、分散剤、安定剤、

10<sup>-1</sup>～10<sup>0</sup>Ω程度であり、機械的強度にも優れている。

さらに、本願第一発明においては、炭素繊維構造体の製造に際し、炭素繊維、黒鉛粉末および／またはカーボンブラックならびに接着剤を含むスラリーに、炭素繊維100部に対し長さ0.05μm～1mm程度の黒鉛化ミルドファイバーを3～10部程度の割合で配合しても良い。この場合には、炭素繊維フィラメント同士の絡合状態がより緊密となって、構造体の導電性および強度がより一層改善される。

本願第二発明で使用する炭素繊維、黒鉛粉末および／またはカーボンブラックならびに必要なに応じて使用する黒鉛化ミルドファイバーは、本願第一発明で使用するものと同様であって良い。但し、炭素繊維100部に対する黒鉛粉末および／またはカーボンブラックの配合量は、5～20部程度とする。本願第一発明の場合に比して、黒鉛粉末

粘度調整剤などを添加しておいても良い。スラリーの固形分濃度は、特に限定されないが、取扱いの容易さ、成形の容易さなどの観点からは、

0.1～2%程度とすることが好ましい。炭素繊維構造体の製造は、構造体の形状に応じて適宜選択すれば良く、特に限定されない。例えば、シート状の炭素繊維構造体を製造する場合には、通常の紙の製造と同様にして抄紙成形を行なっても良く、或いはフィルターを介してスラリーの吸引脱水を行なう吸引成形を行なっても良い。或いは、板状構造体を製造する場合には、所定の型に注型し、圧縮成形しても良く、また、円筒状構造体を製造する場合には、遠心成形を行なっても良い。

本願第一発明の炭素繊維構造体は、炭素繊維100部および黒鉛粉末および／またはカーボンブラック3～10部が、接着剤成分2～10部（固形分として）によりランダムに接合保持された構成となっている。また、その表面抵抗は、

および／またはカーボンブラックの配合量が多いのは、融着結合剤として使用する熱融着性合成樹脂による導電性の低下を抑制するためである。

本願第二発明においては、本願第一発明の接着剤成分に代えて、熱融着性合成樹脂を使用する。このような熱融着性合成樹脂としては、融点が50～200℃程度のものが好適であり、具体的には、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリルなどが例示され、これらの中でもポリアクリロニトリルが最も適している。熱融着性合成樹脂としては、糸状乃至繊維状のものを使用すると、構造体の強度が改善されるので、より好ましい。糸状乃至繊維状の熱融着性合成樹脂としては、糸径5～100μm程度、長さ0.5～10mm程度のものが好ましい。糸状乃至繊維状の熱融着性合成樹脂としては、構造体製造時の加熱温度では溶融若しくは変質しない高融点繊維系の表面に熱溶

融性合成繊維を被覆した構造のものを使用しても良い。

炭素繊維100部に対する熱融着性合成樹脂の配合量は、5~40部程度とする。熱融着性合成樹脂の配合量が少なすぎる場合には、炭素繊維構造体の強度が低下するのに対し、配合量が多すぎる場合には、炭素繊維構造体の導電性が阻害される。

本願第二発明による高導電性炭素繊維構造体は、例えば、次のようにして製造される。まず、炭素繊維、黒鉛粉末および／またはカーボンブラックならびに熱融着性合成樹脂を均一に分散させて、水性スラリーを調製する。スラリーの調製に際しては、常法に従って、叩解を行なっても良い。水性スラリーの固形分濃度は、特に限定されないが、取扱いの容易さ、成形の容易さなどの観点からは、やはり0.1~2%程度とすることが好ましい。スラリーには、炭素繊維構造体の導電特性、機械

的特性などを阻害しない限り、分散剤、安定剤、粘度調整剤などを添加しておいても良いことは言うまでもない。また、本願第一発明の場合と同様に、スラリーに、炭素繊維100部に対し長さ0.05 $\mu$ m~1mm程度の黒鉛化ミルドファイバーを3~10部程度の割合で配合しても良い。次いで、上記のスラリーを本願第一発明におけると同様にして所定の形状に成形した後、使用する熱融着性合成樹脂の熔融温度に応じた温度で加熱し、合成樹脂の熔融による成形体の一体化および乾燥を行なうと、本願第二発明による炭素繊維構造体を得る。

本願第二発明の炭素繊維構造体は、炭素繊維100部ならびに黒鉛粉末および／またはカーボンブラック約5~20部が、熱融着性合成樹脂3~40部によりランダムに接合保持された構成となっている。その表面抵抗は、 $10^{-1}$ ~ $10^0$   $\Omega$ 程度であり、機械的強度にも優れている。さらに、

炭素繊維100部に対し黒鉛化ミルドファイバーを3~10部程度の割合で配合する場合には、炭素繊維フィラメント同士の絡合状態がより緊密となって、構造体の導電性および強度がより一層改善される。

#### 発 明 の 効 果

本発明によれば、従来の炭素繊維構造体（例えば、シート状炭素繊維）では達成不可能であった表面抵抗 $10^{-1}$ ~ $10^0$   $\Omega$ 程度という高導電性の炭素繊維構造体を得られる。

また、本発明による炭素繊維構造体は、シート状、円筒状、板状、棒状などの任意の形態を取り得るので、広範な分野で高導電性材料として利用できる。

#### 実 施 例

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするとところをより一層明確にする。

##### 実施例1

接着剤としてのエポキシ樹脂水溶液（濃度10%）5部に黒鉛化炭素繊維（長さ3~30mm、径13 $\mu$ m）100部を分散させ、次いで黒鉛粉末（粒子径0.2 $\mu$ m）10部を分散させた後、さらにポリビニルアルコール水溶液（濃度0.5%）5部を加え、均一なスラリーを得た。

次いで、多数の吸引用小孔を設けたフィルター的一面側から吸引を行ない、ついでこの一面にスラリーを付着させた後、フィルター上に形成された湿润状態のシートをフィルターから取り外し、140℃で120分間加熱乾燥した。

得られたシート状炭素繊維構造体は、30g/cm<sup>2</sup>で、厚さ0.3mm、表面抵抗 $7 \times 10^{-1}$   $\Omega$ であった。

##### 実施例2

長さ0.7 $\mu$ mの黒鉛化ミルドファイバーを炭素繊維100部に対し7部の割合で配合する以外は実施例1と同様にしてシート状炭素繊維構造体

を得た。

得られたシート状炭素繊維構造体は、30 g/m<sup>2</sup>で、厚さ0.5mm、表面抵抗 $2 \times 10^{-1} \Omega$ であった。

#### 実施例3

黒鉛化炭素繊維（実施例1と同様のもの）100部、高融点ポリアクリロニトリル繊維（糸径約10μm、長さ約2mm）10部およびカーボンブラック（粒径0.3μm）20部を水2000部に分散させ、炭素繊維およびポリアクリロニトリル繊維の長さが5mm以下となるまで叩解して、均一なスラリーを得た。

次いで、実施例1と同様の成形操作を行なって、湿潤シート状物を得た後、130℃で120分間加熱乾燥した。

得られたシート状炭素繊維構造体は、40 g/m<sup>2</sup>で、厚さ0.5mm、表面抵抗 $8 \times 10^{-1} \Omega$ であった。

#### 実施例4

長さ0.17μmの黒鉛化ミルドファイバーを炭素繊維100部に対し10部の割合で配合する以外は実施例3と同様にしてシート状炭素繊維構造体を得た。

得られたシート状炭素繊維構造体は、40 g/m<sup>2</sup>で、厚さ0.4mm、表面抵抗 $1 \times 10^{-1} \Omega$ であった。

（以上）

代理人 弁理士 三 枝 英 二

